UNIVERSITE IBN ZOHR

Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir

Filière Classe préparatoire

Première Année

COURS CHIMIE EN SOLUTION

Cours préparé par :

Dr. R. SALGHI, Professeur Habilité à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir
Pr. L. BAZZI, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir
Pr. A. BELHACHEMI, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir

Réactions acido-basiques

1- Définitions :

Parmi les différentes théories des acides et des bases, la théorie proposée par **Bronsted** en 1923 est encore actuellement la plus utilisée. C'est cette théorie qui sera développer tout au long de cette étude.

Un acide *est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible de libérer (céder) un proton* H^+. Un acide contient donc nécessairement *l'élément hydrogène*, mais tout composé hydrogéné n'est pas pour autant un acide :

$AH \leftrightarrows A^- + H^+$ exemple $HCN \leftrightarrows CN^- + H^+$ (1)

Une base *est une espèce chimique, ion ou molécule, susceptible d'accepter (fixer) un proton* H^+.Une base possède nécessairement un *doublet d'électrons non-liant* sur lequel l'ion H^+ vient se lier. :

$A^- + H^+ \leftrightarrows AH$ exemple $CN^- + H^+ \leftrightarrows HCN$ (2a)

ou encore $B + H^+ \leftrightarrows BH^+$ exemple $NH_3 + H^+ \leftrightarrows NH_4^+$ (2b)

Il est à noter que les composés tels que NaOH, KOH, … , dans l'eau se dissocient en donnant des ions OH^- qui sont des bases puisqu'ils peuvent fixer un proton : $OH^- + H^+ \leftrightarrows H_2O$

Dans la réaction (1) l'espèce A^- et le proton formés peuvent se recombiner pour donner AH ; donc A^- est une base. L'ensemble des deux espèces associées dans le même équilibre constitue un **couple acide/base**. L'acide et la base d'un même couple sont dit ***conjugués***.

acide $\leftrightarrows$ base + H^+ (3)

Certains composés possèdent à la fois un H libérable sous la forme H^+ et un ou plusieurs doublets non liants. Ils peuvent ainsi participer à deux couples, en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. Ils sont ***amphotères*** ou ***ampholytes***. Donc, selon le partenaire auquel il est opposé, un composé amphotère se comporte comme un acide ou comme une base.

Exemple : H_2O est l'acide du couple H_2O/OH^- $H_2O \leftrightarrows OH^- + H^+$

et la base du couple H_3O^+/H_2O $H_3O^+ \leftrightarrows H_2O + H^+$

Dans les conditions de réactions chimique, le proton H^+ n'existe pas à l'état libre. Les réactions (1) et (2) ne peuvent avoir lieu séparément . Donc, **une réaction acido-basique** résulte de la combinaison de deux couples qui *échangent un proton*.

Acide1 + Base2 $\leftrightarrows$ Base1 + Acide2 (4)

Exemple : $HF \leftrightarrows F^- + H^+$

$NH_3 + H^+ \leftrightarrows NH_4^+$

$NH_3 + HF \leftrightarrows NH_4^+ + F^-$

2) Force des acides et des bases

2-1) Constante d'acidité

La définition de Bronsted laisse supposer qu'un **acide fort** *cède facilement un proton* H^+ et qu'une **base forte** a une très *grande affinité pour les protons*. L'application de la loi d'action de masse aux équilibres acido-basiques apporte une définition quantitative de la force des acides et des bases.

La constante d'équilibre de la réaction (4) a alors pour expression :

$$K = \frac{[Base1][Acide2]}{[Acide1][Base1]} \qquad (5)$$

La valeur de K mesure la force de l'acide 1 en présence de la base 2. Pour comparer différents acides il est indispensable de mesurer leurs tendances à céder un proton à *une même base*. La base référence sera évidemment H_2O. La constante K_a déterminée, dans ces conditions, est la *constante d'acidité* du couple AH/A^-. Elle caractérisera la force de l'acide AH, à céder des protons, par rapport au couple H_3O^+/H_2O.

$$AH + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \qquad (6)$$

Les constantes K_a varient, selon les acides, de 10^{10} à 10^{-20} environ. Par commodité, dans les calculs, on remplace K_a par pK_a.

Un acide est d'autant plus fort que son K_a est grand et que son pK_a est plus petit.

Remarque : les acides forts sont totalement dissociés en solution, donc ne possèdent pas de K_a.

De manière analogue on pourrait définir la force des bases à partir de l'équilibre qui s'établit dans les solutions aqueuses. La constante d'équilibre correspondante serait une constante de basicité K_b. Par exemple pour le couple AH/A^- :

$$A^- + H_2O \leftrightarrows AH + OH^- \qquad K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} \qquad (7)$$

Mais on peut constater que, pour un acide et une base conjugués, K_a et K_b sont liées :

$$K_a \,.\, K_b = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \; \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

Ce produit est appelé *produit ionique de l'eau K_e*, sa valeur ne dépend que de la température.

$$K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14} \qquad \text{à } 25°C \qquad (8)$$

☞ Cette relation est générale, elle s'applique à toute solution aqueuse, quelle que soit l'origine des ions H_3O^+ et OH^- et quelles que soient les autres espèces présentes en solution.
En toute circonstance, on a : $K_a.K_b = 10^{-14}$ et $pK_a + pK_b = 14$. Il n'est donc pas nécessaire, pour les bases d'établir une échelle de basicité. Il suffit de connaître les K_a des acides conjugués. C'est pourquoi, on parlera dorénavant du *K_a du couple*.

Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est faible

Constantes d'acidité et pK_a des couples acide/base usuels, en solution aqueuse, à 25°C

Acide	**Base conjuguée**	**K_a**	**pK_a**	
HI	I^-			
H_2SO_4	HSO_4^-			
HBr	Br^-			***Acides très forts***
$HClO_4$	ClO_4^-			***et***
HCl	Cl^-			***Bases extrêmement faibles***
HNO_3	NO_3^-			
H_3O^+	H_2O	1,00E+00	0	
$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	6,31E-02	1,2	
HSO_4^-	SO_4^{2-}	1,00E-02	2	
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7,94E-03	2,1	
HF	F^-	6,31E-04	3,2	
HNO_2	NO_2^-	6,31E-04	3,2	
HCOOH	$HCOO^-$	1,58E-04	3,8	
C_6H_5COOH	C_6H_5COO-	2,00E-05	4,7	
CH_3COOH	CH_3COO-	2,00E-05	4,7	***Acides faibles***
Al^{3+}	$Al(OH)^{2+}$	1,26E-05	4,9	***et***
$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	6,31E-06	5,2	***Bases faibles***
H_2S	HS^-	1,00E-07	7	
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,31E-08	7,2	
HClO	ClO^-	3,16E-08	7,5	
HBrO	BrO^-	2,51E-09	8,6	
HCN	CN^-	6,31E-10	9,2	
NH_4^+	NH_3	6,31E-10	9,2	
C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	1,26E-10	9,9	
$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	2,51E-11	10,6	
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	3,98E-13	12,4	
HS	$S^=$	1,26E-13	12,9	
H_2O	OH^-	1,00E-14	14	***Acides extrêmement faibles***
C_2H_5OH	$C_2H_5O^-$			***et***
Na^+	NaOH			***Bases très fortes***

Remarques :

❶ Il résulte de la définition de K_a que celui du couple H_3O^+/H_2O lui-même est 1 (et $pK_a = 0$), puisque c'est la constante d'équilibre de la réaction : $H_3O^+ + H_2O \leftrightarrows H_2O + H_3O^+$. Mais on trouve parfois indiquées les valeurs $K_a = 55,5$ et $pK_a = -1,75$. On les obtient en considérant l'équilibre ci-dessus comme un exemple particulier de la réaction (6) et en attribuant à l'eau un double rôle : celui de solvant (avec $(H_2O) = 1$) dans le premier membre et celui de produit de la réaction (avec $[H_2O] = 18/1000 = 55,5\ mol.l^{-1}$), dans le second membre.

❷ Selon Lewis un acide est un accepteur de doublet électronique, il doit donc posséder une case quantique vide exemple : BF_3, $AlCl_3$, H^+. Alors qu'une base est un porteur de doublet électronique non liant, exemple : NH_3, H_2O.

2-3) L'effet de nivellement (amener au même niveau)

La réaction de dissociation d'un acide fort est totale ; c'est à dire que *cet acide n'existe plus dans la solution ; il a été totalement remplacé par une quantité égale en moles de* H_3O^+. On ne peut donc pas différencier dans l'eau les acides plus forts que H_3O^+. On dit qu'il se produit un « nivellement » de leurs forces à celle de H_3O^+. L'ion hydronium H_3O^+ *est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau.*

De même, l'ion hydroxyde OH^- *est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau*. S'il existe des bases plus fortes, leurs forces seront nivelées au niveau de celle de OH^-.

3) Notion de pH – indice de Sörensen -

$$pH = - \log[H_3O^+] \qquad (\text{ou } [H_3O^+] = 10^{-pH}) \qquad (9)$$

la concentration en ion H_3O^+ est exprimée en $mol.l^{-1}$.

On étend l'emploi du symbole de Sorensen à la désignation d'autres grandeurs : px = - logx.

$pOH = - \log[OH^-]$, comme $[OH^-].[H_3O^+] = 10^{-14}$, il suit que pH + pOH = 14.

La dissociation ionique de l'eau s'écrit :

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (10)$$

Cette réaction est très limitée. Des mesures de conductivité électrique ont montré qu'à 25°C, la concentration des ions H_3O^+ égale à celle des ions OH^- n'est que 1.10^{-7} $mol.l^{-1}$.

Une telle solution est dite *neutre* si $[H_3O^+] = 10^{-7}$ son $pH = 7$.

Une solution est acide si $[H_3O^+] > 10^{-7}$ $mol.l^{-1}$, c'est à dire son $pH < 7$.

Une solution est basique si $[H_3O^+] < 10^{-7}$ $mol.l^{-1}$, c'est à dire son $pH > 7$.

Remarques :

❶ Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution et non la force de l'acide ou la base en solution. Alors que le pK_a mesure la force propre de l'acide ou de sa base conjuguée indépendamment de sa concentration.

❷ Une solution acide peut être obtenue
* soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère acide par exemple : HCl, HNO_2, …
* soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une espèce acide exemple : NH_4Cl se dissocie en solution en NH_4^+ (acide faible) et Cl^- (indifférent).

❸ Une solution basique peut être obtenue
* soit à partir d'un corps présentant lui même le caractère basique exemple : NaOH, NH_3, …
* soit par la dissociation ionique d'un corps qui fournit une base exemple CH_3COONa se dissocie en solution en CH_3COO^- (base faible) et Na^+ (indifférent).

4) Calcul du pH des solutions aqueuses

La démarche à suivre consiste à faire l'inventaire :
- des espèces présentes dans la solution, et reconnaître leur caractère acido-basique
- des équilibres auxquels ces espèces participent,
- des relations existantes entre leurs concentrations. Il s'agit de :
  - la loi d'action de masse appliquée à chacun des équilibre,
  - l'expression de la neutralité électrique de la solution,
  - l'expression de la conservation de la matière lorsque intervient une dissociation.

La solution mathématique exacte n'a pas un grand intérêt, car *le pH ne se mesure pas avec une précision supérieure à 0,01 unité.* On pratique habituellement des *approximations* :

☞ ***La 1ère approximation***

En milieu acide, elle consiste à *négliger la quantité d'ions H_3O^+ provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de la dissociation de l'acide.* Ce qui revient en définitive à négliger le terme $[OH^-]$.

De même, en milieu basique, *on peut négliger la concentration des ions OH^- provenant de la dissociation de l'eau devant celle provenant de l'hydrolyse de la base*. Ce qui revient en définitive à négliger le terme $[H_3O^+]$.

Quand peut on faire cette approximation ?

La 1ère approximation est largement justifiée dans la plus part des cas. Cependant si l'acide (ou la base) est extrêmement dilué les ions H_3O^+ (ou OH^-) provenant de la dissociation de l'eau ne peuvent plus être négligés devant ceux provenant de l'acide (ou la base).

☞ ***La 2ème approximation*** dépend de la force de l'acide étudié :

* Si l'acide AH est fort sa réaction de dissociation est totale, il ne reste pratiquement plus de molécules AH et sa concentration [AH] peut être négligée devant $[A^-]$.

* Si l'acide AH est faible et peu dissocié on peut négliger la forme dissociée $[A^-]$ devant la forme non dissociée [AH].

Quand peut on faire la 2ème approximation ?

On admet en général, que $[A^-]$ est négligeable devant [AH] si elle est au moins dix fois plus petite qu'elle.

◈ Pour un acide faible cette condition se traduit par $\frac{Ka}{Co} \leq 0,01$.

◈ Pour une base faible la condition de validité de devient $\frac{Kb}{Co} \leq 0,01$.

4-1) Calcul du pH des solutions acides :

4-1-1) Acide fort $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$ (dissociation totale : $[A^-] >> [AH]$)

L'expression de la conservation de la matière devient $C_0 = [A^-]$

La relation de neutralité électrique $[H_3O^+] = [A^-]$ (1ère approx.).

En définitive $[H_3O^+] = C_0$. d'où $pH = -\log C_0$ (11)

4-1-2) Acides faible et peu dissocié : ($[A^-] << [AH]$)

Dans une solution d'un acide faible AH

- Deux équilibre coexistent : $AH + H_2O \leftrightarrows A^- + H_3O^+$ et $2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$
- Les espèces présentent sont : AH, A^-, H_3O^+, OH^- et H_2O.
- Il existe entre leurs concentrations les relations :

  * loi d'action de masse : $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ et $Ke = [H_3O^+]\,[OH^-]$

  * neutralité électrique : $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$

  * conservation de la matière : $C_0 = [AH] + [A^-]$

Si l'acide faible est peu dissocié ($[A^-] << [AH]$ 2ème approx.) la relation de la conservation de matière devient $C_0 = [AH]_0$ et comme $[H_3O^+] = [A^-]$ (1ère approx.), la constante d'acidité donne : $K_a = [H_3O^+]^2/C_0$, on en déduit $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_0}$.

$$pH = ½ (pKa - \log C_0) \qquad (12)$$

Remarque :

Dans le cas d'un acide faible, si $\frac{Ka}{Co} > 0,01$; le pH de la solution doit être calculé sans effectuer la 2ème approximation. On obtient alors l'équation du 2ème ordre : $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC_0 = 0$.

La solution acceptable est : $[H_3O^+] = \frac{-Ka+\sqrt{K_a^2+4Ka \cdot C_0}}{2}$ (15)

4-1-3) Mélange de deux acides

a) Mélange de deux acides forts A_1H et A_2H

En solution aqueuse les acides forts sont totalement dissociés :

$A_1H + H_2O \rightarrow A_1^- + H_3O^+$ $A_2H + H_2O \rightarrow A_2^- + H_3O^+$

Soit un mélange de deux acides A_1H (C_1) et A_2H (C_2).

$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$ (1ère approx.)

$[H_3O^+] = C_1 + C_2$ d'où $pH = -\log(C_1 + C_2)$

b) Mélange d'un acide fort A_1H et d'un acide faible A_2H

$A_1H + H_2O \rightarrow A_1^- + H_3O^+$ $A_2H + H_2O \leftrightarrows A_2^- + H_3O^+$

La présence des ions H_3O^+ provenant de la dissociation totale de l'acide fort fait rétrograder l'équilibre de dissociation de l'acide faible ce qui rend encore plus négligeable la quantité de H_3O^+ provenant de l'acide faible ($A_2H >>> A_2^-$). Le pH du mélange est alors imposé par l'acide fort d'où : $[H_3O^+] = C_1$ et $pH = -\log C_1$

c) Mélange de deux acides faibles

$A_1H + H_2O \leftrightarrows A_1^- + H_3O^+$ (K_{a1}, C_1) $A_2H + H_2O \leftrightarrows A_2^- + H_3O^+$ (K_{a2}, C_2)

$K_{a1} = \frac{[A_1^-][H_3O^+]}{[A_1H]}$ et $K_{a2} = \frac{[A_2^-][H_3O^+]}{[A_2H]}$

L'expression de la neutralité électrique de la solution s'écrit :

$$[H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$$

Les acides faibles sont considérés comme peu dissociés : $A_1H >> A_1^-$ et $A_2H >> A_2^-$ d'où les relations de conservation de matière $C_1 = [A_1H]$ et $C_2 = [A_2H]$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a1}C_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C_2}{[H_3O^+]} \text{ (1}^{\text{ère}}\text{ approx.)}$$

On obtient : $[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_1 + K_{a2} \cdot C_2}$

Donc $pH = -1/2\log(K_{a1} C_1 + K_{a2} C_2)$

4-1-4) Coefficient de dissociation α

Le coefficient de dissociation d'un acide : $\alpha = \frac{\text{nombre de moles d'acide dissociées}}{\text{nombre initial de moles d'acide}}$

La dissociation d'un acide faible AH peut donc s'écrire :

	AH	+	H_2O	$\leftrightarrows$	A^-	+	H_3O^+
instant initial	C				0		0
Après dissociation	$C - \alpha C$				αC		αC

$\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H_3O^+]}{C}$ d'où $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = \frac{\alpha^2.C^2}{(1-\alpha)]}$ (16)

Dans le cadre des approximations valables pour les acides faibles peu dissociés aux concentrations usuelles on peut écrire $\alpha << 1$ et $K_a = C\alpha^2$.

Remarques :

Les formules établies dans le cas des acides sont les mêmes que celles obtenues dans le cas des solutions basiques, il suffit de remplacer $[H_3O^+]$ par $[OH^-]$, K_a par K_b, pH par pOH et pK_a par pK_b.

Par extension de sens, α est utilisé aussi pour les bases en solution, il représente alors la proportion de molécules de base qui ont réagit avec l'eau.

4-2) pH des solutions basiques :

4-2-1) Base forte : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ (dissociation totale : $[BH^+] >> [B]$)

L'expression de la conservation de la matière devient $C_0 = [BH^+]$

La relation de neutralité électrique $[BH^+] = [OH^-]$ (1ère approx.).

En définitive $[OH^-] = C_0$ et $pOH = -\log C_0$

comme pH +pOH = 14 $\quad$ $pH = 14 + \log C_0$ $\quad$ (13)

4-2-2) Base faible et peu dissociée ($[BH^+] << [B]$)

- Deux équilibres coexistent : $B + H_2O \leftrightarrows BH^+ + OH^-$ et $\quad 2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^-$
- Les espèces présentent sont : B, BH^+, OH^-, H_3O^+ et H_2O.
- Il existe entre leurs concentrations les relations :

  * loi d'action de masse : $K_b = \dfrac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ et $\quad Ke = [H_3O^+].[OH^-]$

  * neutralité électrique de la solution : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

  * conservation de la matière : $C_0 = [BH^+] + [B]$

Si la réaction de la base B dans l'eau est très faible ($[BH^+] << [B]$ 2ème approx.) la relation de conservation de matière devient $C_0 = [B]$ et comme $[OH^-] = [BH^+]$ (1ère approx.), la constante de basicité donne : $K_b = [OH^-]^2/C_0$ d'où $[OH-] = \sqrt{K_b \cdot C_0}$ ainsi $pOH = ½(pKb - \log C_0)$.

d'où la relation $\quad$ $pH = 7 + ½ (pKa + \log C_0)$ $\quad$ (14)

4-2-3) Mélange de deux bases

Le raisonnement adopté pour le calcul de pH des mélanges des acides sera le même dans le cas des mélanges des bases.

a) base forte + base forte : $\quad pH = 14 + \log(C_1 + C_2)$

b) base forte + base faible : $\quad pH = 14 + \log(C_1)$

c) base faible + base faible : $\quad pH = 7 - 1/2\log(C1/ K_{a1} + C_2 / K_{a2})$

5) Dosages acido-basiques – Courbes de neutralisation

Ces dosages sont extrêmement courants en chimie. Deux techniques sont utilisées :

- Le dosage pH métrique
- Le dosage volumétrique avec indicateur coloré

  Un indicateur coloré est un acide (ou base) faible dont les formes conjuguées acide/base sont de couleurs différentes.

5-1) Dosage d'un acide fort par une base forte

Dans l'eau les acides forts sont nivelés et intégralement remplacés par H_3O^+. Les bases fortes sont remplacée par OH^-. Les deux systèmes réagissent l'un sur l'autre suivant la réaction :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

Un équivalent de n'importe quel acide fort neutralise un équivalent de n'importe quelle base forte avec un dégagement de chaleur.

Exemple : Neutralisation de HCl par NaOH :
Equation bilan : $HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$

Au point d'équivalence on a : $N_aV_a = N_bV_e$ ($V_b = V_e$)
Pour HCl $N_a = C_a$; de même pour NaOH $N_b = C_b$.
d'où $C_aV_a = C_bV_e$

($V_b = Ve$)

Calcul du pH au cours de dosage :

Pour tenir compte de la dilution : $C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a+V_b}$ et $C'_b = \frac{C_b V_b}{V_a+V_b}$

$C'_a = [HCl]_0$ et $C'_b = [NaOH]_0$

$V_b = V_{NaOH}$ ajoutée	Espèces présentes	pH	Nature du mélange
$V_b = 0$	Cl^-, H_3O^+	$pH = -\log C_a$	acide fort
$0 < V_b < V_e$	Cl^-, H_3O^+, Na^+	$pH = -\log(C'_a - C'_b)$	acide fort
$V_b = V_e$	Cl^-, Na^+	7	neutre
$V_e < V_b$	Cl^-, Na^+, OH^-	$pH = 14 + \log(C'_b - C'_a)$	base forte en excès

Choix de l'indicateur : au voisinage du point d'équivalence la variation du pH est très rapide par conséquent tout indicateur virant entre pH = 3 et pH = 11 conviendra parfaitement.

Remarque : Lors de titrage d'une base forte par un acide fort, on retrouve la courbe précédente mais **inversée** avec les mêmes indicateurs colorés.

5-2) Dosage d'un acide faible (CH_3COOH) par une base forte (NaOH)

En solution CH_3COOH est peu dissocié selon l'équilibre

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

Cette solution contient beaucoup plus de molécules CH_3COOH que d'ions CH_3COO^- et H_3O^+. Mais au cours de la neutralisation, la consommation des ions H_3O^+ déplace l'équilibre dans le sens de la dissociation. En définitive, la totalité de l'acide participe à la réaction.
L'équation bilan de la réaction de dosage

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow H_2O + CH_3COONa$$

Au point d'équivalence on a : $N_aV_a = N_bV_e$ ($V_b = V_e$)
Pour CH_3COOH $N_a = C_a$
de même pour NaOH $N_b = C_b$.
d'où $C_aV_a = C_bV_e$

Calcul du pH au cours de dosage :

$C'_a = \frac{C_a V_a}{V_a+V_b}$ et $C'_b = \frac{C_b V_b}{V_a+V_b}$

$C'_a = [CH_3COOH]_0$ et $C'_b = [NaOH]_0$

V_{NaOH} ajoutée	Espèces présentes	Nature du mélange	pH
$V_b = 0$	AH, A^-, H_3O^+	acide faible	$pH = ½(pK_a – logC_a)$
$0 < V_b < V_e$	AH, A^-, Na^+ , H_3O^+, OH^-	tampon	$pH = pK_a + \log\frac{C'_b}{C'_a}$
$V_b = ½V_e$	AH, A^-, Na^+ , H_3O^+, OH^-	tampon	$pH = pK_a$
$V_b = V_e$	A^-, Na^+, OH^-	base faible	$pH = 7 + ½(pK_a + logC'_a)$
$V_e < V_b$	A^-, Na^+, OH^-	base forte en excès	$pH = 14 + log(C'_b – C'_a)$

Le choix des indicateurs colorés est plus limité. On devra utiliser des indicateurs virant en milieu basique comme la Phénolphtaléine [8,2 – 10].

4-3) Solution tampon (solution d'un acide faible et d'un sel de sa base conjuguée)

La réaction réversible de dissociation de l'acide s'écrit :

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

On se trouve encore en présence d'un seul couple en solution CH_3COOH/CH_3COO^-, la constante d'acidité K_a de l'acide acétique.

$$K_a = [\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \text{ permet d'écrire : } [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

d'où $$pH = pKa + \log\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

☞ *Comme toute constante d'équilibre K_a ne dépend que de la température , **elle ne dépend pas de l'origine des entités*** $[H_3O^+]$, $[CH_3COO^-]$ et $[CH_3COOH]$

On peut admettre que :

$$[CH_3COO^-] = [CH_3COO^-]_{\text{issue de l'acide AH}} + [CH_3COO^-]_{\text{issue du sel NaA}} = C_{\text{sel NaA}}$$

$$[CH_3COOH] = [CH_3COOH]_{\text{AH avant ajout de NaA}} + [CH_3COOH]_{\text{rétrogradation de l'équilibre}} = C_{\text{acide AH}}$$

Dans ces conditions : on a

$$pH = pKa + \log\frac{Csel\ de\ la\ base\ conjuguée}{Cacide}$$

La formule donne aussi le pH d'un mélange d'une base faible, par exemple NH_3, avec le sel de son acide conjugué NH_4Cl. D'une façon plus générale la formule devient :

$$pH = pKa + \log\frac{Cbase}{Cacide} \qquad (22)$$

Remarque : Pour réaliser une solution tampon de pH donné, on a intérêt à choisir un couple acide base de pKa aussi voisin que possible du pH recherché. Ainsi le mélange acide acétique – acétate de sodium convient très bien pour préparer un tampon de pH = 5 (pKa = 4,8). Alors que pour obtenir un mélange tampon de pH = 9, il sera bon d'utiliser le couple NH_4^+/NH_3 (pK_a = 9,2).

⦿ Propriétés des solutions tampons

* Le pH de tels mélanges est indépendant de la dilution.

* Le pH d'une solution tampon varie peu si on y ajoute des quantités modérés d'acide fort ou de base forte.

Exemple : Calculer la variation de pH dans les deux cas suivants :

a) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'eau,
b) on additionne 0,1 mole de HCl à un litre d'une solution contenant un mélange d'acide acétique (1 mol/l) et d'acétate de sodium (1 mol /l).

a) Eau pure : pH initial 7, après addition de HCl la solution contient 0,1 mole de H_3O^+ son pH vaut 1. Le pH a donc varié de 6 unités.

b) Solution d'acide acétique 1M et d'acétate de sodium 1M

$$pH = pKa + \log \frac{Cbase}{Cacide} = 4{,}75 + \log \frac{1}{1} = 4{,}75$$

Après addition d'HCl, l'équilibre de dissociation de l'acide acétique. Il s'est formé pratiquement 0,1 mole de CH_3COOH et il a disparu 0,1 mole de CH_3COO^-

$pH = 4{,}75 + \log \frac{0{,}9}{1{,}1} = 4{,}66$ Le pH a donc varié de 0,09 unité, ce qui est négligeable.

Equilibres de solubilité

1- Solubilité et produit de solubilité :

Pour de nombreuses substances solides mises en solution dans un volume connu de solvant (tel que l'eau), il existe à température donnée une limite de solubilité au-delà de laquelle la substance ne peut plus être dissoute : c'est la solubilité maximale.

La solubilité d'un corps est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans un volume donnée de solvant

Une solution dans laquelle la solubilité maximale est atteinte se dit une : *solution saturée*. Le système est alors composé de deux phases en *équilibre* :

- une phase solide (soluté non dissout)
- une phase liquide contenant du soluté dissout

De ce fait, *l'étude des équilibres dissolution précipitation est une application directe des lois générales des équilibres*. La constante d'équilibre dans ce cas est appelée *Produit de solubilité* K_s.

Cette solubilité peut s'exprime en :

- gramme de soluté par litre de solution (g/l),
- nombre de moles de soluté dissoutes dans un litre de solution (mol/l).

Exemple : $AgCl_{(solide)} \leftrightarrows Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Comme toute constante d'équilibre, le produit de solubilité *ne dépend que de la température*. Entre autre, il *ne dépend pas de l'origines des ions* Ag^+ *et* Cl^- présents dans la solution du moment qu'il y a *solution saturée* de chlorure d'argent (du solide au fond du récipient) on a toujours :

$$K_s = [Ag^+] [Cl^-] = 1{,}7\ 10^{-10} \text{ à } 25\ °C \qquad (1)$$

Pour un corps de formule AnBm, conformément à ce que nous avons vu pour les constantes d'équilibre :

$$AnBm_{(solide)} \leftrightarrows nA^{+m}_{(aq)} + mB^{-n}_{(aq)}$$

$$K_s = [A^{+m}]^n . [B^{-n}]^m \qquad (2)$$

2- Effet d'ions communs :

Jusqu'à présent, nous avons considéré un seul électrolyte dissous dans l'eau. Considérons par exemple la solubilité d'un sel très peu soluble comme $BaSO_4$.

Si on ajoute au mélange hétérogène *en équilibre* (solide + phase aqueuse) de l'acide sulfurique, l'équilibre est rompu et le système réagit de façon à absorber cet excès d'ions SO_4^{2-} ajouté. Donc du solide $BaSO_4$ *précipite*. La solubilité de $BaSO_4$ a donc diminuée par addition d'un ion commun (ici SO_4^{2-}).

Exemple : Pour le chlorure d'argent, le produit de solubilité K_s vaut 1,7 10^{-10} à 25 °C.

a) Calculer la solubilité de AgCl dans l'eau pure

b) Calculer la solubilité de AgCl dans une solution NaCl 0,1M.

a) Dans l'eau pure $[Ag^+] = [Cl^-] = s$ mol/l

$K_s = [Ag^+].[Cl^-] = s^2$ on obtient $s = (K_s)^{1/2} = (1,7\ 10^{-10})^{1/2} = 1,3\ 10^{-5}$ mol/l

ou encore $1,3\ 10^{-5}$. 143,5 = $1,9\ 10^{-3}$ g/l (masse molaire de AgCl = 143,5 g/mol).

b) l'ion commun est Cl^-

On a : $[Cl^-]_{total} = [Cl^-]_{NaCl} + [Cl^-]_{AgCl}$

Soit s' la solubilité de AgCl dans la solution de NaCl 0,1 M, l'expression de K_s devient :

$$K_s = [Ag^+]\ [Cl^-] = s'\ .\ (s' + 0,1) = 1,7\ 10^{-10} \qquad (3)$$

On parvient à une équation du second ordre facile à résoudre.

Or Ag Cl est très peu soluble dans l'eau et on peut négliger $[Cl^-]_{AgCl}$ devant $[Cl^-]_{NaCl}$ donc :

$K_s = s'.\ 0,1 = 1,7\ 10^{-10}$ d'où $s' = 1,7\ 10^{-9}$ mol/l

ou encore $1,7\ 10^{-9}$. 143,5 = $2,44\ 10^{-7}$ g/l

CHAPITRE II: REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

I) Définitions

1) Notion d'oxydation et de réduction

Dans les réactions d'oxydo - réduction, il y a échange d'électron entre espèces chimiques :

Un oxydant : espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons.

Un réducteur : espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons.

Ox + né ⇔ red (le système Ox/red) est le couple redox.

2) Degré d'oxydation (nombre d'oxydation NO)

C'est la charge fictive portée par un élément dans un composé chimique. Le degré d'oxydation est lié à l'électronégativité d'un élément, c'est à dire à la tendance de cet élément à attirer vers lui les e^- de la liaison chimique.

Calcul du nombre d'oxydation

Cas particulier :

1) le nombre d'oxydation des éléments dans un composé simple est nul.

Exemple H_2 : N.O (H) = 0 , O_2: N.O (O) = 0, N_2: N.O (N) = 0 .....

2) la somme des N.O d'un composé chimique est égale à la charge portée par ce composé ;

Exemple : SO_4^{2-} : Σ N.O = -2 = N.O (S) + 4 N.O (O).

3) le nombre d'oxydation de O est égale à –2 sauf :

dans O_2 : N.O (O)= 0

dans OF_2 : N.O (O) = +1

Dans les peroxydes (H_2O_2) N.O (O) = -1

4) Le N.O de H est égale à +1 sauf dans H_2 : N.O (H) = 0

MH : N.O (H) = -1

MH: Hydrures, M : Li, Na, K, Cs...

Exemple: Calcul du N. O dans les composés :

H_2O: N.O (O) = -2, N.O (H) = +1

NO_2 : N.O (O) = - 2 soit x le N.O de N alors : $x - 4 = 0 \Rightarrow x = 4$ = N.O (N) = +4.

NaCl : N.O (Na) = +1, N.O (Cl) = -1

KH : N.O (H) = -1, N.O (K) = +1.

Cu : N.O (Cu) = 0, Cu^{2+} : N.O(Cu) = +2, Fe^{3+} : N.O (Fe) = +3

II) Potentiels d'oxydo - réduction- Equation de Nernst

1) Potentiel normal (standard)

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox E^0, E^0 est mesuré dans les conditions normales de température et de pression (P = 1 atm, T = 25°C) Notation : $E^0_{(Ox/red)}$.

Par convention: $E°_{(H+/H2)} = 0$ V.

Toutes les valeurs de E° sont alors repérées par rapport à $E°_{(H+/H2)}$.

Exemple : $E°_{(Fe2+/Fe)} = -0,44$ V, $E°_{(MnO4-/Mn2+)} = 1,51$ V,

$E°_{(Fe3+/Fe2+)} = 0.77$ V.

2) Equation de Nersnt :

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de E° mais aussi des concentrations en solution.

aOx + né ⇔ b red

$E_{ox/red} = E°_{ox/red} + 0,06 /n \log ([Ox]^a/[red]^b)$ (Equation de NERNST)

n : nombre d’électrons mis en jeu

<u>Exemples :</u>
(Fe^{3+}/Fe^{2+}) : $Fe^{3+} + 1\,e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$
$E_{(Fe3+/Fe2+)} = E° + 0,06 /1 \log ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$
(I_2/I^-) : $I_2 + 2e^- \Leftrightarrow 2I^-$
$E_{(I2/I-)} = E° + 0,06 /2 \log ([I_2]/[I^-]^2)$
(MnO_4^-/Mn^2+) : $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$.
$E_{(MnO4-/Mn2+)} = E° + 0,06 /5 \log ([MnO_4^-] \times [H+]^8) / [Mn^2+])$
MnO_4^- est un oxydant en milieu acide

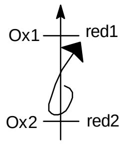
III) réaction d’oxydo-réduction

1) définition :

Une réaction d’oxydo-réduction est une réaction d’échange électronique entre un oxydant Ox_1 (ox_1/red_1) et un réducteur red_2 (ox_2/red_2) :

$\mathbf{Ox_1 + red_2 \Leftrightarrow red_1 + Ox_2}$

Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que $E°(Ox_1/red_1) > E°(ox_2/red_2)$ (condition thermodynamique). C’est à dire qu’une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l’oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :



2) Écriture des réactions d’oxydoréduction

Les règles d’équilibrage des réactions d’oxydoréduction s’appuient sur :

- La conservation des électrons
- La conservation des atomes
- La neutralité électrique des solutions.

1) Reconnaître les éléments dont le DO varie au cours de la réaction, indiquer le DO initial, le DO final; évaluer la variation en tenant compte du nombre d’atomes oxydés ou réduits. Placer les coefficients convenables exprimant que ces variations se compensent.
2) La somme des charges doit être la même dans les deux membres de l’équation réactionnelle. A cet effet ajouter en milieu acide des ions H^+, en milieu basique des ions OH^-, du coté déficitaire pour établir l’égalité des charges.
3) Respecter la conservation des hydrogènes en ajoutant le nombre nécessaire de H_2O.
4) Enfin vérifier la conservation des atomes d’oxygène.

3)Calcul de la constante d’équilibre

Soient les deux couples rédox (Ce^{4+}/Ce^{3+}) et (Fe^{3+}/Fe^{2+}):
$E°_{(Ce4+/Ce3+)} = 1,44$ V et $E°_{(Fe3+/Fe2+)} = 0,77$ V
$E°_{(Ce4+/Ce3+)} > E°_{(Fe3+/Fe2+)}$, donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :
demie réaction de réduction: $Ce^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ce^{3+}$
demie réaction d’oxydation $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$

la réaction globale : $Ce^{4+} + Fe^{2+} \Leftrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$

Question : La réaction est –elle totale?

On calcul le rapport k_c en fin de réaction $k_c = \dfrac{Ce^{3+} \times Fe^{3+}}{Ce^{4+} \times Fe^{2+}}$

Les équations de Nersnt pour les deux couples redox :

Pour (Ce^{4+}/Ce^{3+}) $E_1 = E°_1 + 0{,}06 \log [Ce^{4+}] / [Ce^{3+}]$

Pour (Fe^{3+}/Fe^{2+}) $E_2 = E°_2 + 0{,}06 \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$

$\Delta E = E_1 - E_2 = \Delta E° + 0{,}06 \log ([Ce^{4+}] \times [Fe^{2+}]) / ([Ce^{3+}] \times [Fe^{3+}])$

lorsque la réaction est achevée, $\Delta E = 0 \Rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow \Delta E° = 0{,}06 \log K_c \Rightarrow$

$K_c = 10^{\Delta E°/0.06} = 1{,}47\ 10^{11}$ est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1)

La mesure de ΔE° constitue un bon moyen de calculer la constante d'équilibre de la réaction

IV) Dosage d'oxydo-réduction

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées pour effectuer des dosages. L'une des solutions contient un oxydant et l'autre un réducteur.

A l'équivalence la relation : $N_{ox}V_{ox}=N_{red}V_{red}$

Normalité : la concentration des solutions d'oxydants ou de réducteurs est exprimée en normalité. Une solution normale d'un oxydant ou d'un réducteur contient par litre la quantité correspondant à la mise en jeu d'une mole d'électrons dans la réaction d'oxydoréduction à laquelle il doit participer.

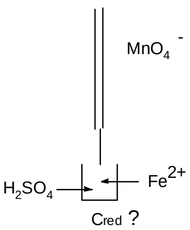
Exemple: Dosage d'une solution de MnO_4^- par une solution d'ions ferreux en milieu acide.

Réactions du dosage :

Réduction : $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

Oxydation : $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$

Réaction globale : $MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \Leftrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$



Remarque: On a besoin de H_2SO_4 car MnO_4^- est un oxydant en milieu acide.

Point d'équivalence: la $1^{ére}$ goutte de MnO_4^- qui donne la coloration violette.

$N_{ox}V_{ox} = N_{red}V_{red} \Rightarrow 5C_{ox}V_{ox} = C_{red}V_{red}$

$C_{red} = 5C_{ox}V_{ox}/V_{red}$, V_{red} : volume versé au point d'équivalence.

V) Piles électrochimiques exemple La pile Danielle

Une réaction d'oxydoréduction par exemple: $Cu^{2+}{}_{(aq)} + Zn_{(s)} \Leftrightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + Cu_{(s)}$

Peut se réaliser de deux façons :

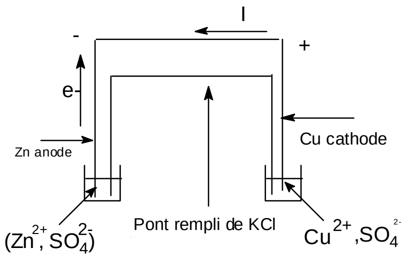
1) La première consiste à mettre directement en présence les réactifs, en plongeant un morceau de zinc dans une solution de Cu^{2+} (CuSO4). Le zinc se recouvre d'un dépôt de cuivre et les ions Zn^{2+} formés passent dans la solution en même temps la concentration des ions Cu^{2+} y diminue. L'énergie libérée par la réaction apparaît sous forme de chaleur.
2) La seconde utilise un dispositif expérimental où les deux couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu sont séparés. Ce dispositif constitue une cellule électrochimique.0 Il peut fonctionner soit en générateur d'énergie (pile électrique) soit en récepteur (cellule d'électrolyse).

Déscription

Dans une pile électrochimique on observe :

- Qu'il existe une différence de potentiel entre les deux électrodes de cuivre et de zinc.
- Si ces deux électrodes sont réunies par un fil métallique, il y a passage d'un courant électrique i. Ce courant va du cuivre au zinc donc le transfert d'électrons se fait de Zn vers Cu.
- Le point ionique assure la continuité de la conduction. Il contient une solution concentrée d'un sel tel que KCl.
- Pendant que la pile débite un courant, il se produit une réaction chimique dans chacun des compartiments. La masse de l'électrode de zinc diminue et la concentration des ions Zn^{2+} augmente alors que la masse de l'électrode de cuivre augmente et la concentration des ions Cu^{2+} diminue.
- L'intensité du courant débité diminue au cours du temps. Lorsqu'elle est devenue nulle i = 0 ($\Delta E = 0$) le système n'évolue plus chimiquement « en équilibre »

* Pile: c'est l'assemblage de 2 électrodes



réactions d'oxydo-réduction :

réduction	$Cu^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cu$	cathode
oxydation	$Zn \Leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	anode
réaction globale	$Cu^{2+} + Zn \Leftrightarrow Zn^{2+} + Cu$	

2) Calcul de la f.e.m de la pile

potentiel de la cathode: $E_1 = E_1° + 0,06/2 \log [Cu^{2+}]$.

Potentiel de l'anode: $E_2 = E_2° + 0,06/2 \log [Zn^{2+}]$.

f.e.m de la pile : $\Delta E = E_1 - E_2 = (E_1° - E_2°) + 0.06/2 \log [Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$.

Lorsque la pile ne débite plus on a équilibre : $\Delta E = 0$.

$\Delta E° + 0.06/2 \log 1/K_c = 0 \Rightarrow K_c = 10^{\Delta E°/0,03}$

On peut donc calculer le rapport $[Cu^{2+}] / [Zn^{2+}]$ à l'équilibre.

CHAPITRE III : CINETIQUE CHIMIQUE

I) Introduction

Il existe deux aspects pour une réaction chimique :

* Aspect thermodynamique : Possibilité de réaction si $\Delta G_r < 0$ mais si $\Delta G_r < 0$, la réaction ne se produit pas forcément. De même, cet aspect ne permet pas de prévoir la durée d'une réaction chimique. (voir cours de thermochimie)

* Aspect cinétique : La cinétique se propose d'étudier l'intervention du facteur temps dans les réactions chimiques c'est à dire la vitesse des réactions chimiques.

Exemple: $CH_4 + 3Cl_2 \Rightarrow CHCl_3 + 3HCl$ $\Delta G_r < 0$ (1)
La réaction (1) en l'absence de la lumière (hν) est très lente
La réaction (1) en présence de la lumière (hν) devient très rapide

II) Vitesse de réaction

1) Définition

Soit une réaction chimique :
$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \Rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$
$\mathbf{V = - 1/\nu_1\, d\,[A_1]/dt = - 1/\nu_2\, d\,[A_2]/dt = 1/\nu_3\, d\,[A_3]/dt = 1/\nu_4\, d\,[A_4]/dt}$
C'est la variation de la concentration par rapport au temps.

2) Mesure de la vitesse d'une réaction chimique

On trace la courbe C = f(t) en mesurant les concentrations C d'un réactif qui disparaît ou d'un produit qui apparaît à des instants déterminés et à la température constante. Il existe plusieurs méthodes qui permettent la détermination de la concentration :
* **Neutralisation des solutions** : acidimétrie, alcalimétrie, oxydo-réduction, complexométrie,
*** Mesures physiques :** densité optique d'une solution (spectrophotométrie), pouvoir rotatoire, indice de réfraction, …

3)Ordre de la réaction

Soit la réaction : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \Rightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$
D'une manière générale la vitesse est proportionnelle aux concentrations des réactifs :
$V = k\,[A_1]^\alpha \times [A_2]^\beta$
k: constante de vitesse : caractéristique d'une réaction chimique à une température donnée. Elle dépend de la température (k = k(t)).
α: Ordre partiel par rapport à A_1.
β: Ordre partiel par rapport à A_2.
$(\alpha + \beta)$ ordre global de la réaction.
L'ordre de la réaction se détermine expérimentalement :
* Soit par le calcul de k
* soit par la représentation graphique.

a) Réaction d'ordre zéro

Soit la réaction de type : $A \Rightarrow$ produits
$V = - d\,[A]/dt = k\,[A]^\circ = k \Rightarrow d[A] = -k\,dt \Rightarrow$
$[A] = -kt + cte$
à t = 0 : $[A] = [A]_0 \Rightarrow Cte = [A]_0$
$[A]_0 - [A] = kt \Rightarrow \mathbf{k = ([A]_0 - [A])/t}$ la constante k s'exprime en <u>$mol.l^{-1}.s$</u>
Vérification de l'ordre zéro :
*On trace [A] = f (t), si c'est une droite, la réaction est d'ordre zéro.

*On calcule $([A]_0 - [A])/t$ pour différentes valeurs de [A] et de t. Si le rapport est constant, la réaction est d'ordre zéro.

Temps de demi-réaction : c'est le temps nécessaire à la transformation de la moitié du réactif

à $t = t_{1/2}$, $[A]_0/2 = [A] \Rightarrow k = ([A]_0 - [A]_0/2)/t_{1/2}$, $\mathbf{t_{1/2} = [A]_0 / 2k}$

$t_{1/2}$ dépend de la $[A]_0$

b) Réaction d'ordre 1

Soit la réaction de type : A $\Rightarrow$ produits

$V = - d[A]/dt = k[A] \Rightarrow d[A]/[A] = - k\,dt \Rightarrow \ln[A] = - k t + cte \Rightarrow$

à t = 0 : $[A] = [A]_0 \Rightarrow$ Cte = $\ln [A]_0$

$\ln[A]_0/[A] = kt \Rightarrow k = (1/t) \ln ([A]_0/[A])$.

K s'exprime en temps^{-1}

vérification de l'ordre 1 :

On calcule $1/t (\ln ([A]_0/[A])$ pour différentes valeurs de [A] et t, si le rapport est cte alors la réaction est d'ordre1.

On trace $\ln [A] = f(t)$; si c'est une droite, la réaction est d'ordre 1.

$\ln [A] = - kt + \ln[A]_0$

temps de demie réaction :

pour $t = t_{1/2}$, $[A]_0/2 = [A] \Rightarrow \ln ([A]_0/ ([A]_0/2)) = k\, t_{1/2}$

$t_{1/2} = (\ln 2) / k$, $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$

c) Réaction d'ordre 2

Soit la réaction de type :

A $\Rightarrow$ produits

$V = - d[A]/dt = k[A]^2 \Rightarrow d[A]/[A]^2 = -k\,dt \Rightarrow -1/[A] = -k t + cte \Rightarrow$

à t = 0 , $[A] = [A]_0 \Rightarrow -1/[A]_0 = cte$

$-1/[A] = -kt - 1/[A]_0 \Rightarrow 1/[A] - 1/[A]_0 = kt$

$k = 1/t (1/[A] - 1/[A]_0)$ en mole^{-1} .l.temps$^{-1.}$

<u>vérification de l'ordre 2 :</u>

On calcul $1/t (1/[A] - 1/[A]_0)$ pour différentes valeurs de t et [A].

si c'est cte $\Rightarrow$ ordre 2.

On trace $1/[A] = f(t)$, si c'est une droite $\Rightarrow$ ordre 2.

<u>temps de demie réaction :</u>

$2/[A]_0 - 1/[A]_0 = k\, t_{1/2} = 1/[A]_0 \Rightarrow$ $t_{1/2} = 1/k[A]_0$ dépend de la $[A]_0$

d) détermination de l'ordre partiel :

A + B $\Rightarrow$ produits

$V = - d[A]/dt = - d[B]/dt = k [A]^{\alpha} \times [B]^{\beta}$

<u>Détermination de α :</u>

On opère avec un excès de B pour que [B] = cte au cours du temps.

On pose $k [B]^{\beta} = k' \Rightarrow V = - d[A]/dt = k' [A]^{\alpha}$

On ramène le problème aux cas traités.

k' : cte de vitesse apparente.

si $\alpha = 0 \Rightarrow$ ordre zéro par rapport à A

si $\alpha = 1 \Rightarrow$ ordre 1 par rapport à A

si $\alpha = 2 \Rightarrow$ ordre 2 par rapport à A

<u>Détermination de β</u>

On suit la même procédure que pour α (on opère avec excès de A $\Rightarrow$ [A] = cte.

1) Energie d'activation - Equation d'Arrhénius.

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la T°. La cte de vitesse est reliée à l'énergie d'activation par la loi d'Arrhénius :

$k = C \exp(- E_a/RT)$

E_a : énergie d'activation en J. $mole^{-1}$

R : Cte des gaz parfaits en J. K^{-1} .$mole^{-1}$

T : température absolue en K

C : cte

La vitesse augmente de façon exponentielle avec la température.

Détermination de Ea :

$\ln k = \ln C – E_a/RT$

Méthode graphique : on trace $\ln k = f(1/T)$ droite de pente $– E_a/R$

Ou bien on calcule k à 2 températures différentes

à T1 : $\ln k_1 = \ln C – E_a/RT_1$

à T2 : $\ln k_2 = \ln C – E_a/RT_2$

$\ln (k_1/ k_2) = E_a /R (1/T_2-1/T_1)$

$E_a = R. (T_1T_2) / (T_1-T_2) \ln K_1/K_2$